

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-165457

(43)Date of publication of application : 24.06.1997

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
B29B 9/12
// B29K 23:00
B29K 29:00
B29K101:12

(21)Application number : 07-347193

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 13.12.1995

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOYUKI

(54) PRODUCTION OF FINE RESIN PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce fine resin particles efficiently without using any solvent by mixing a melt-moldable water-sol. polymer with a thermoplastic resin and bringing the resultant melt-molded item into contact with water to remove the water-sol. polymer.

SOLUTION: A melt-moldable water-sol. polymer (A) (an esp. suitable example being an oxyalkylene-group-contg. polyvinyl alcohol resin) and a thermoplastic resin (B) are mixed in a wt. ratio of (99:1)-(30:70) under such a condition that when the mixing ratio is (75:25)-(30:70), the relation: $\log \eta_A - \log \eta_B \geq 0.7$ [wherein η_A and η_B are the apparent melt viscosities (Pa.s) of ingredients A and B, respectively, at 230° C and a shear rate of 102sec⁻¹] is satisfied. The resultant melt-molded item is brought into contact with water to remove ingredient A. Thus, fine resin particles having an average particle size of about 0.5-10μm are obtd. efficiently without using any solvent, unlike the conventional method. The particles can be widely used as a filler and for cosmetics, toners, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3574249

[Date of registration]

09.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the water soluble polymer (A) and thermoplastics (B) in which melting shaping is possible a mixed weight ratio (A) / (B) = 99/1 - 30/70 It is the manufacturing method of the resin particle characterized by contacting this moldings in water and removing a water soluble polymer (A) after mixing by ((A[however,])/(a bottom type shall be satisfied when the mixed weight ratios of B) are 75 / 25 - 30/70) and obtaining a melting moldings.

$\frac{\eta_{\text{A}}}{\eta_{\text{B}}} > 0.7$ (however, η_{A} and η_{B} express the melt viscosity (Pa-s) of the appearance in 230 degrees C of (A) and (B), and shear rate 102sec⁻¹.)

[Claim 2] The manufacturing method of the resin particle according to claim 1 characterized by the water soluble polymer (A) in which melting shaping is possible being oxy-alkylene group content polyvinyl alcohol system resin.

[Claim 3] The manufacturing method of the resin particle according to claim 1 or 2 characterized by being at least one sort as which thermoplastics (B) is chosen from polyolefine system resin, polyester system resin, polyamide system resin, and an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object.

[Claim 4] furthermore, claims 1-3 characterized by mixing denaturation polyolefine system resin (C) — either — the manufacturing method of the resin particle of a publication.

[Claim 5] The manufacturing method of the resin particle according to claim 4 to which the amount of mixing of denaturation polyolefine system resin (C) is characterized by being 0.1 - 20 % of the weight to the total quantity of (A+B).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of obtaining efficiently the particle of thermoplastics, such as polyolefine system resin excellent in the particle size distribution whose diameter is 10-micrometer or less extent, polyester system resin, polyamide system resin, and an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object, without using a solvent in more detail about the manufacturing method of the particle of the thermoplastics used for the applications the object for bulking agents, the object for makeup, for toners, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the resin particle used for the applications the object for bulking agents, the object for makeup, for toners, etc. is manufactured by approaches, such as the grinding method, a polymerization method, and the depositing method. However, in order to have a fault, like the configuration of a particle does not become fixed but particle size distribution also become large further in time amount, energy, etc. starting considering as a particle by the grinding method, and to obtain a uniform particle in a polymerization method it is necessary to control ***** conditions delicately, and has the fault that a polymerization method also becomes complicated, and further, by the depositing method, it is easy to condense the particle which deposited and has the fault of being unable to obtain a good particle easily.

[0003] After adding the solvent (II) which is a poor solvent to near the solubility limit to this resin after dissolving denaturation polyolefine system resin in a solvent (I) that these faults should be solved, the method (JP,6-256529,A) of adding this solution in the solvent of a solvent (II), and depositing this resin is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned technique needs to use an organic solvent, and if the environmental problem of these days is taken into consideration, it is just going to desire un-using [of a solvent] it, and its yield of a particle is bad and it has the room of a new amelioration examination.

[0005]

[Means for Solving the Problem] as a result of inquiring wholeheartedly in view of this situation, this invention person the water soluble polymer (A) and thermoplastics (B) in which melting shaping is possible a mixed weight ratio (A) / (B) = 99/1-30/70 By contacting this moldings in water and removing a water soluble polymer (A), after mixing by ((A[however,])/(a bottom type shall be satisfied when the mixed weight ratios of B) are 75 / 25 - 30/70) and obtaining a melting moldings Without using a solvent like the former, the fact that a good resin particle was obtained by high yield was found out, and it resulted in completion of this invention.

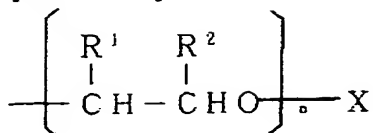
**** $\eta_A - \eta_B$ ** > 0.7** (however, η_A and η_B express the melt viscosity (Pa-s) of the appearance in 230 degrees C of (A) and (B), and shear rate 102sec-1.)

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. Especially if the water soluble polymer (A) in which melting shaping of this invention is possible is resin in which melting shaping is possible in water solubility, it will not be limited, but polyvinyl alcohol system resin, denaturation starch, polyethylene oxide, etc. are mentioned, especially polyvinyl alcohol system resin is especially desirable, and oxy-alkylene group content polyvinyl alcohol system resin is used suitably. This polyvinyl alcohol system resin is polyvinyl alcohol system resin containing the oxy-alkylene group shown by the following-ization 1, and is obtained by acting as Ken of the copolymer of the ethylene nature partial saturation monomer and vinyl acetate containing the oxy-alkylene group more specifically shown by ** 1.

[0007]

[Formula 1]



(However, R1 and R2 hydrogen or an alkyl group (especially a methyl group or an ethyl group), and X organic residue, such as hydrogen, an alkyl group, an alkyl ester group, an alkylamide radical, and a sulfonate radical, and n positive integer)

[0008] As an example of the ethylene nature partial saturation monomer containing an oxy-alkylene group, polyoxyethylene (meta) acrylate, polyoxypropylene (meta) acrylate, polyoxyethylene (meta) acrylamide, polyoxypropylene (meta) acrylamide, polyoxyethylene (1-(meta) acrylamide -1, 1-dimethyl propyl) ester, the polyoxyethylene (meta) allyl compound ether, the polyoxypropylene (meta) allyl compound ether, polyoxyethylene vinyl ether, polyoxypropylene vinyl ether, etc. are mentioned. In any case, it is one to about 300, and, as for especially n, five to about 50 are [n which shows the number of addition mols of an oxy-alkylene unit] desirable. In the above, the polyoxyethylene allyl compound ether is practical.

[0009] After oxy-alkylene group content polyvinyl alcohol system resin copolymerizes the ethylene nature partial saturation monomer and vinyl acetate containing the above oxy-alkylene groups, it is obtained by saponifying. In saponification, a copolymer is dissolved in alcohol and it is carried out to the bottom of existence of an alkali catalyst. A methanol, ethanol, a butanol, etc. are mentioned as alcohol. The concentration of the copolymer in alcohol is chosen from 20 - 50% of the weight of the range. As a saponification catalyst, the alkali catalyst like the hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, sodium methylate, sodium ethylate, and a potassium methylate, or an alcoholate is used. The amount of this catalyst used needs to make it the 1 - 100 millimol equivalent to vinyl ester. Moreover, especially even if it saponifies using an acid catalyst, it does not interfere.

[0010] Whenever [saponification / of a vinyl acetate component / 50-100 mol% of] is desirable, and further 60-100-mol % is 70-100-mol % desirable especially preferably. As for a weight average degree of polymerization, 200-2500 are desirable, further, 250-2300 are desirable especially desirable, and the range of it is 300-2000. If water solubility and thermal stability fall [whenever / saponification] less than [50 mol %], and film formation nature falls less than by 200, it becomes impossible melting fabricating a weight average degree of polymerization and 2500 is exceeded conversely, viscosity becomes high too much, and a melting moldability falls and is not desirable. As for especially the content of the oxy-alkylene group in the oxy-alkylene group content polyvinyl alcohol system resin obtained by saponification, it is desirable to consider as 5 - 40 % of the weight above all two to 45% of the weight one to 50% of the weight. Thermal stability worsens and is not desirable, if a melting moldability falls at less than 1 % of the weight and the content exceeds 50 % of the weight conversely.

[0011] In addition, vinyl ester other than vinyl acetate, alkyl vinyl ether, the alkyl allyl compound ether, ethylene nature unsaturated carboxylic acid or its ester, salt, anhydride and alpha olefin, a vinyl chloride, etc. may be made to exist as other monomers on the occasion of the above-mentioned polymerization as long as it is less than [30 mol %] extent. Oxy-alkylene group content polyvinyl alcohol system resin is acquirable with the saponification which follows the polymerization of vinyl acetate and it to the reaction of the alkylene oxide to polyvinyl alcohol, or polyoxy alkylene glycol by the case.

[0012] Furthermore, as for melt viscosity etaA of the appearance of the above-mentioned oxy-alkylene group content polyvinyl alcohol system resin, it is desirable that they are further 20 - 9000 Pa-s, and if starting etaA is lacking in film formation nature in less than 10 Pa-s and exceeds 10000 Pa-s conversely, it falls and is not desirable [A / as for the melt viscosity of the appearance in 230 degrees C and shear rate 102sec-1 (the same, unless there are the following, especially a notice), it is usually desirable that they are 10-10000Paands, and / a melting moldability].

[0013] Next, especially if the thermoplastics (B) of this invention is thermoplastics which can carry out melting mixing, without dissolving completely with the water soluble polymer (A) in which the above-mentioned melting shaping is possible, it will not be limited, for example, polyolefine system resin, polyester system resin, polyamide system resin, an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object, polystyrene system resin, acrylic resin, etc. are mentioned, and polyolefine system resin, polyester system resin, polyamide system resin,

and an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object are used suitably especially.

[0014] As an example of polyolefine system resin, high density polyethylene, medium density polyethylene, The polyethylene which copolymerized alpha olefins, such as low density polyethylene, super-low density polyethylene, vinyl acetate, acrylic ester or a butene, a hexene, and 4-methyl-1-pentene, A polypropylene homopolymer, the polypropylene which carried out the graft copolymerization of the ethylene, The polypropylene which copolymerized alpha olefins, such as 4-methyl-1-pentene, Copolymerization or the denaturation polyolefine system resin which comes to carry out graft polymerization is mentioned to poly1 butene, poly4 methyl 1 pentene, and the above-mentioned polyolefine in unsaturated carboxylic acid, its acid anhydride, a vinylsilane system compound, an epoxy group content compound, etc. High density polyethylene, medium density polyethylene, low density polyethylene, and super-low density polyethylene are used preferably.

[0015] As polyester system resin, polyethylene terephthalate, a polybutylene horse mackerel peat, Polybutylene terephthalate, Pori (ethylene -2, 6-naphthalate), A polyethylene horse mackerel peat, polyethylene isophthalate, polyethylene terephthalate / polyethylene horse mackerel peat copolymer, Polybutylene terephthalate / polybutylene horse mackerel peat copolymer, polybutylene terephthalate / polytetramethylene glycol copolymer, Polyethylene terephthalate / polytetramethylene glycol copolymer, polybutylene terephthalate / poly caprolactone copolymer, polyethylene terephthalate / poly caprolactone copolymer, etc. are used.

[0016] A gay polyamide and a copoly amide are mentioned as polyamide system resin. As a gay polyamide, polycapramide (nylon 6), Polly omega-amino oenanthic acid (nylon 7), Polly omega-amino nonoic acid (nylon 9), poly undeca NAMIDO (Nylon 11), Polyaurinlactam (Nylon 12), polyethylene diamine adipamide (nylon 2 and 6), Polytetra ethylene adipamide (nylon 4 and 6), polyhexamethylene adipamide (nylon 6, 6), Polyhexamethylene SEPAKAMIDO (nylon 6, 10), polyhexamethylene DODEKAMIDO (nylon 6, 12), Poly octamethylene adipamide (nylon 8 and 6), poly deca methylene adipamide (nylon 10 and 6), Polydodecamethylene SEPAKAMIDO (nylon 10 and 8) etc. is mentioned. As a copoly amide, a caprolactam /RAURIN lactam copolymer, A caprolactam / hexamethylene dianmonium horse mackerel peat copolymer, A caprolactam /RAURIN lactam copolymer, a RAURIN lactam /hexamethylene dianmonium horse mackerel peat copolymer, A hexamethylene dianmonium horse mackerel peat /hexamethylene dianmonium SEPAKETO copolymer, An ethylene dianmonium horse mackerel peat /hexamethylene dianmonium horse mackerel peat copolymer, A caprolactam /hexamethylene dianmonium horse mackerel peat /hexamethylene dianmonium SEPAKETO copolymer, A terephthalic acid / isophthalic acid /hexamethylenediamine copolymer (amorphous nylon), m-xylene adipamide etc. is mentioned. Preferably A terephthalic acid /isophthalic acid /hexamethylenediamine copolymer (amorphous nylon), m-xylene adipamide, polyhexamethylene DODEKAMIDO (nylon 6, 12), a caprolactam /hexamethylene dianmonium horse mackerel peat copolymer, and a caprolactam /RAURIN lactam copolymer are used.

[0017] As an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object, 70-100-mol % of a thing is [whenever / ethylene content % and saponification] desirable, and 80-100-mol % of a thing is used further suitably whenever [ethylene content % and saponification]. [of 20-60 mols] [of 25-55 mols] Also as for melt viscosity etaB of the appearance of this thermoplastics (B), it is desirable that it is usually 10 - 10000 Pa-s, and it is desirable that they are further 20 - 9000 Pa-s, and if starting etaA is lacking in film formation nature in less than 10 Pa-s and exceeds 10000 Pa-s conversely, it falls and is not desirable [B / a melting moldability].

[0018] The mixed weight ratios of the above-mentioned (A) and (B) are (A)/(B) = 99 / 1 - 30 / 70 (preferably 95 / 5 - 30 / 70, still more preferably 90 / 10 - 30 / 70). (A) When / (B) is 75 / 25 - 30 / 70, it is melt viscosity etaA and etaB (however, etaA and etaB express the melt viscosity (Pa-s) of the appearance in 230 degrees C of (A) and (B), and shear rate 102sec-1.) of each appearance. $\frac{\eta_A}{\eta_B} > 0.7$ It is necessary to satisfy the relation of 0.7 (preferably 2 $\frac{\eta_A}{\eta_B} > 0.7$).

[0019] This (A) If / (B) exceeds 99/1, the productivity of a resin particle becomes less practical [fall and], and (B) cannot become a matrix, and cannot obtain a resin particle, but is conversely unsuitable at less than 30/70. moreover, (A)/(B) — the range of 75 / 25 - 30 / 70 — setting — $\frac{\eta_A}{\eta_B}$ — also at the time of $\frac{\eta_A}{\eta_B} \leq 0.7$, (B) cannot become a matrix, and cannot obtain a resin particle, but it is unsuitable. Furthermore, although especially the size relation between etaA and etaB is not limited, when the way which has the relation of eta A $\frac{\eta_A}{\eta_B}$ attains the purpose of this invention, it is advantageous.

[0020] In this invention, denaturation polyolefine system resin (C) is mixable for the purpose of giving compatibility further to the above-mentioned (A) and (B) at (A). As this denaturation polyolefine system resin (C), copolymerization or the denaturation polyolefine system resin which comes to carry out graft polymerization is mentioned to the above-mentioned polyolefine system resin (A) in unsaturated carboxylic

acid, its acid anhydride, a silane system compound, an epoxy group content compound, etc., and maleic-anhydride denaturation polyolefine system resin etc. is more specifically used suitably.

[0021] Although especially the melt viscosity characteristic (it can set against the temperature of 210 degrees C and 2160g of loads) of this denaturation polyolefine system resin (C) is not limited, if miscibility with the above (B) is taken into consideration, it is desirable to make a difference with the melt viscosity characteristic of (B) into 100g /10 minutes or less (80 moreg /10 minutes or less). Moreover, if 0.1 – 30 % of the weight is desirable, further 0.5 – 25 % of the weight is desirable, less than 0.1 % of the weight of (C) is [installation of the polar group to a resin particle front face] insufficient, and the amount of mixing of denaturation polyolefine system resin (C) cannot give compatibility enough but 30 % of the weight is conversely exceeded to the total quantity of (A+B), it becomes [viscosity increases and /melting shaping] difficult and is not desirable.

[0022] It is not limited especially as an approach of mixing the above-mentioned (A) and (B) (further (C)), and obtaining a melting moldings, but a well-known approach may be adopted. For example, in order to be able to adopt well-known mixed approaches, such as dryblend and a melting blend, as an approach of mixing (B) ((C)) with (A) and to obtain a melting moldings, the well-known melting shaping approach, for example, an extrusion method, an injection-molding method, a blow molding method, etc. are employable. Hereafter, although the extrusion method by the 2 shaft extruding press machine is explained concretely, this invention is not limited to this approach.

[0023] A moldings is obtained for the mixture of (A) and (B) ((C)) obtained with dry BUREN, a melting blend, etc. using 2 shaft extruding press machines (for example, plastics engineering lab company make and BT-30-S2-42-L etc.) on conditions with 30-150mm of diameters of a cylinder, 190-220 degrees C [of cylinder temperatures], and a head temperature of about 180-220 degrees C. Although especially the configuration of this moldings is not limited but the shape of the shape of a strand, a pellet type, and a film etc. is arbitration, a pellet type is desirable if the effectiveness of next removal processing of (A) is taken into consideration.

[0024] Subsequently, about (preferably 30-80 degrees C) 20-90 degrees C is bathing themselves (**), the obtained moldings is contacted in water, and elution of the (A) component in a moldings is carried out. Although the contact time of the moldings of a under [this (**) water bath] and water (**) cannot generally be declared with a mixed presentation or film thickness of (A) and (B) (further (C)), its 0.5 – 120 minutes are desirable, and it is further 0.5 – 100 minutes. A thermoplastics particle with a mean particle diameter of 0.5-10 micrometers is obtained in this way, and it can use for the application of various bulking agents, cosmetics, a toner, etc.

broadly.

[0025]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely. In addition, among an example, especially, that it is with the "section" and "%" shows weight criteria, as long as there is no notice. It is 93-mol % whenever [14 % of the weight /of example 1 oxy-alkylene group contents /, and saponification], the line of melt viscosity $\eta_B 2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ of a weight average degree of polymerization 390, the denaturation polyvinyl alcohol system resin (A) of apparent melt viscosity $\eta_A 350 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, and appearance — low density polyethylene (the product made from Idemitsu Petrochemistry —) "Idemitsu polyethylene -L 0134" melt viscosity characteristic; $1\text{g} / 10 \text{ minutes}$ (B) — (A)/(B) = 60 / 40 (weight ratio) — comparatively ($\eta_A / \eta_B = 2.54 - 3.30 = 0.76$) — a twin screw extruder (plastics engineering lab company make —) BT-30-S2-42-L is used. 30mm of diameters of a cylinder, 210 degrees C of cylinder temperatures, the place which melting mixing is carried out on conditions with a head temperature of 200 degrees C, and you fabricated [place] the strand with a diameter of about 3mm, made it immersed for 30 minutes during a 80-degree C warm water bath after that, and carried out elution of the (A) — the line of 3 micrometers of mean diameters — the low-density-polyethylene particle was able to be obtained at 95% of yield.

[0026] In addition, apparent melt viscosity was measured using KYAPI log rough PMD-C of Oriental Energy Machine factory on conditions (diameter = of capillary tube 1mm, and capillary tube length = 10mm), and the mean particle diameter of the obtained resin particle was investigated using the scanning electron microscope (the JEOL Co., Ltd. make, JST-5200). Moreover, the yield (%) of a resin particle was computed by weight % of the resin particle which might receive (B) or (B+C) a component.

[0027] In example 2 example 1, except having used polyester system resin (the Du Pont-Toray make, "Hytrell 5577", apparent melt viscosity $\eta_B 2100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) as thermoplastics of (B) ($\eta_A / \eta_B = 2.54 - 3.32 = 0.78$), it was able to carry out similarly and the polyester particle with a mean particle diameter of 4 micrometers was able to be obtained at 93% of yield.

[0028] In example 3 example 1, except having used polyamide system resin (the Mitsubishi Chemical make,

"NOVAMID X21", apparent melt viscosity η_B 2000 Pa·s) as thermoplastics of (B) ($\eta_A/\eta_B = 2.54 - 3.30 = 0.76$), it was able to carry out similarly and the polyamide (amorphous nylon) particle with a mean particle diameter of 4 micrometers was able to be obtained at 93% of yield.

[0029] In example 4 example 1, except having used the ethylene-vinylacetate copolymer saponification object (whenever [ethylene content % and saponification] melt viscosity η_B 2300 Pa·s of 99.6-mol % and appearance) as thermoplastics of (B) ($\eta_A/\eta_B = 2.54 - 3.36 = 0.82$), it was able to carry out similarly and the ethylene-vinylacetate copolymer saponification object particle of 9 micrometers of mean diameters was able to be obtained at 90% of yield. [of 38 mols]

[0030] except for having made the mixed weight ratio of (A)/(B) into 80/20 in example 5 example 1 — the same — carrying out — the line of 4 micrometers of mean diameters — the low-density-polyethylene particle was able to be obtained at 90% of yield.

[0031] In example 6 example 1, as a (C) component, it was able to carry out similarly and the low-density-polyethylene particle of 3 micrometers of mean diameters was able to be obtained at 87% of yield except having mixed the 10 more sections (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make and "Adomer NF500" melt viscosity characteristic; 1.8g / 10 minutes) of carboxylic-acid denaturation polyolefine system resin.

[0032] In example 7 example 6, except having set the mixed weight ratio of (A)/(B)/(C) to 80/20/5, it was able to carry out similarly and the low-density-polyethylene particle of 4 micrometers of mean diameters was able to be obtained at 90% of yield.

[0033] although similarly carried out in example of comparison 1 example 1 except having set the mixed weight ratio of (A) and (B) to (A)/(B) = 99.5 / 0.5 (weight ratio) — a line — the collection of a low-density-polyethylene particle by type could be very difficult, and was not able to obtain a resin particle substantially.

[0034] In example of comparison 2 example 1, although similarly carried out except having set the mixed weight ratio of (A) and (B) to (A)/(B) = 20 / 80 (weight ratio), the low-density-polyethylene particle was not obtained.

[0035] In example of comparison 3 example 1, although similarly carried out except having used the (A) component as 93-mol % and a weight average degree of polymerization 530, and the apparent denaturation polyvinyl alcohol system resin of melt viscosity η_A 1000 Pa·s whenever [14 % of the weight / of oxy-alkylene group contents /, and saponification] ($\eta_A/\eta_B = 3.00 - 3.30 = 0.30$), it became a porous pellet and the yield of the mean particle diameter of a low-density-polyethylene particle was 3% in 5 micrometers.

[0036]

[Effect of the Invention] Without using a solvent like the former, since this moldings was contacted in water and this water soluble polymer is removed, after mixing the water soluble polymer and thermoplastics which have a specific melt viscosity characteristic and in which melting shaping is possible in this invention and considering as a melting moldings, a resin particle with a mean particle diameter of about 0.5–10 micrometers can be obtained efficiently, and the obtained resin particle can be broadly used for the applications the object for bulking agents, the object for makeup, for toners, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165457

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12			C 0 8 J 3/12	Z
B 2 9 B 9/12		9350-4F	B 2 9 B 9/12	
// B 2 9 K 23:00				
29:00				
101:12				

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-347193

(22) 出願日 平成7年(1995)12月13日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 山本 友之

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 樹脂微粒子の製造法

(57) 【要約】

【課題】 溶剤を使用することなく、平均粒径0.5～10μm程度の樹脂微粒子を効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 熔融成形可能な水溶性高分子(A)及び熱可塑性樹脂(B)を混合重量比(A)/(B)=99/1～30/70(但し、(A)/(B)の混合重量比が75/25～30/70の時はそれぞれの見かけの熔融粘度 η_a 及び η_b の関係を $|\log \eta_a - \log \eta_b| > 0.7$ とする)で混合して熔融成形物を得た後、該成形物を水と接触させて水溶性高分子(A)を除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融成形可能な水溶性高分子(A)及び熱可塑性樹脂(B)を混合重量比(A)/(B)=99/1~30/70(但し、(A)/(B)の混合重量比が75/25~30/70の時は下式を満足するものとする)で混合して溶融成形物を得た後、該成形物を水と接触させて水溶性高分子(A)を除去することを特徴とする樹脂微粒子の製造法。

$$|\log \eta_A - \log \eta_B| > 0.7$$

(但し、 η_A 及び η_B は(A)及び(B)の230℃、剪断速度10²sec⁻¹における見かけの溶融粘度(Pa·s)を表す。)

【請求項2】 溶融成形可能な水溶性高分子(A)がオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂微粒子の製造法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂(B)がポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載の樹脂微粒子の製造法。

【請求項4】 更に変性ポリオレフィン系樹脂(C)を混合したことを特徴とする請求項1~3いずれか記載の樹脂微粒子の製造法。

【請求項5】 変性ポリオレフィン系樹脂(C)の混合量が(A+B)の合計量に対して0.1~20重量%であることを特徴とする請求項4記載の樹脂微粒子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充填剤用、化粧品用、トナー用等の用途に用いられる熱可塑性樹脂の微粒子の製造法に関し、更に詳しくは溶剤を使用することなく、直径が10μm以下程度の粒度分布に優れたポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の熱可塑性樹脂の微粒子を効率よく得られる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、充填剤用、化粧品用、トナー用等の用途に用いられる樹脂微粒子は、粉碎法、重合法、析出法等の方法で製造されている。しかし、粉碎法では微粒子とするには時間・エネルギー等がかかるうえ、粒子の形状が一定とならず、更には粒度分布も広くなる等の欠点を有し、又重合法においては均一な微粒子を得るためには重合条件を微妙にコントロールする必要があり、重合方法も複雑になるという欠点を有し、更に析出法では析出した微粒子が凝集しやすく、容易に良好な微粒子を得ることができない等の欠点を有している。

【0003】これらの欠点を解決すべく、溶剤(I)に変性ポリオレフィン系樹脂を溶解させた後、該樹脂に貧

溶媒である溶剤(II)を溶解限度近くまで添加した後、該溶液を溶剤(II)の溶媒中に添加して該樹脂を析出させる方法(特開平6-256529号公報)が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記技術は、有機溶剤を使うことが必要で、昨今の環境問題を考慮すれば溶剤の不使用が望まれるところであり、また微粒子の収率が悪く、新なる改良検討の余地がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる事情に鑑みて鋭意研究した結果、溶融成形可能な水溶性高分子(A)及び熱可塑性樹脂(B)を混合重量比(A)/(B)=99/1~30/70(但し、(A)/(B)の混合重量比が75/25~30/70の時は下式を満足するものとする)で混合して溶融成形物を得た後、該成形物を水と接触させて水溶性高分子(A)を除去することにより、従来の如く溶剤を使うことなく、良好な樹脂微粒子が高収率で得られるという事実を見だし、本発明の完成に至った。

$$|\log \eta_A - \log \eta_B| > 0.7$$

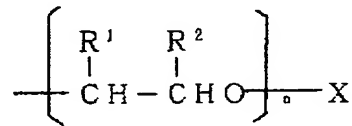
(但し、 η_A 及び η_B は(A)及び(B)の230℃、剪断速度10²sec⁻¹における見かけの溶融粘度(Pa·s)を表す。)

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の溶融成形可能な水溶性高分子(A)とは、水溶性で溶融成形が可能な樹脂であれば特に限定されず、ポリビニルアルコール系樹脂、変性澱粉、ポリエチレンオキサ이드等が挙げられ、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましく特にオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂が好適に用いられる。かかるポリビニルアルコール系樹脂は、下記化1で示されるオキシアルキレン基を含有するポリビニルアルコール系樹脂で、より具体的には化1で示されるオキシアルキレン基を含有するエチレン性不飽和モノマーと酢酸ビニルとの共重合体をケンすることによって得られる。

【0007】

【化1】



(但し、R¹、R²は水素又はアルキル基(特にメチル基又はエチル基)、Xは水素、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、スルホン酸塩基等の有機残基、nは正の整数)

【0008】オキシアルキレン基を含有するエチレン性不飽和モノマーの具体例としては、ポリオキシエチレン

(メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレン (メタ) アクリルアミド、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリルアミド、ポリオキシエチレン (1-(メタ) アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル) エステル、ポリオキシエチレン (メタ) アリルエーテル、ポリオキシプロピレン (メタ) アリルエーテル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル等が挙げられる。オキシアルキレン単位の付加モル数を示す n は、いずれの場合も 1~300 程度であり、特に n が 5~50 程度が好ましい。上記の中では、ポリオキシエチレンアリルエーテルが実用的である。

【0009】オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂は上述のようなオキシアルキレン基を含有するエチレン性不飽和モノマーと酢酸ビニルとを共重合した後、ケン化することにより得られる。ケン化に当たっては共重合体をアルコールに溶解しアルカリ触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の共重合体の濃度は 20~50 重量%の範囲から選ばれる。ケン化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコールの如きアルカリ触媒を用いる。かかる触媒の使用量はビニルエステルに対して 1~100 ミリモル当量にすることが必要である。又、酸触媒を用いてケン化を行っても特に差し支えない。

【0010】酢酸ビニル成分のケン化度は 50~100 モル%が好ましく、更には 60~100 モル%が好ましく、特に好ましくは 70~100 モル%で、重量平均重合度は 200~2500 が好ましく、更には 250~2300 が好ましく、特に好ましくは 300~2000 の範囲で、ケン化度が 50 モル%未満では水溶性や熱安定性が低下し、また重量平均重合度が 200 未満では造膜性が低下して熔融成形不能となり、逆に 2500 を越えると粘度が高くなり過ぎて熔融成形性が低下して好ましくない。ケン化により得られたオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂中のオキシアルキレン基の含有量は 1~50 重量%、特に 2~45 重量%、なかんずく 5~40 重量%とすることが好ましい。その含有量が 1 重量%未満では熔融成形性が低下し、逆に 50 重量%を越えると熱安定性が悪くなって好ましくない。

【0011】尚、上記重合に際しては、他のモノマーとして、酢酸ビニル以外のビニルエステル、アルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、エチレン性不飽和カルボン酸又はそのエステル・塩・無水物・ α -オレフィン、塩化ビニル等を 30 モル%以下程度であれば存在させてもよい。オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂は場合により、ポリビニルアルコールに対するアルキレンオキシドの反応、あるいはポリオキシ

アルキレングリコールに対する酢酸ビニルの重合及びそれに引き続くケン化によっても取得できる。

【0012】更に、上記オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂の見かけの熔融粘度 η_a は、通常は 230℃、剪断速度 10^3 sec^{-1} における (以下、特に断りのない限り同様) 見かけの熔融粘度は 10~10000 Pa·s であることが好ましく、更には 20~9000 Pa·s であることが好ましく、かかる η_a が 10 Pa·s を満たすでは造膜性に乏しく、逆に 10000 Pa·s を越えると熔融成形性が低下して好ましくない。

【0013】次に本発明の熱可塑性樹脂 (B) は、上記の熔融成形可能な水溶性高分子 (A) と完全に相溶せずに熔融混合することが可能な熱可塑性樹脂であれば特に限定されず、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられ、中でもポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が好適に用いられる。

【0014】ポリオレフィン系樹脂の具体例としては高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル或いはブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン類を共重合したポリエチレン、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト共重合したポリプロピレン、4-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィン類を共重合したポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、及び上記ポリオレフィンに不飽和カルボン酸やその酸無水物、ビニルシラン系化合物、エポキシ基含有化合物等を共重合或いはグラフト重合してなる変性ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、好ましくは高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンが用いられる。

【0015】ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(エチレン-2, 6-ナフタレート)、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/ポリエチレンアジペート共重合体、ポリブチレンテレフタレート/ポリブチレンアジペート共重合体、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール共重合体、ポリブチレンテレフタレート/ポリカプロラクトン共重合体、ポリエチレンテレフタレート/ポリカプロラクトン共重合体等が用いられる。

【0016】ポリアミド系樹脂としては、ホモポリアミド及びコポリアミドが挙げられ、ホモポリアミドとしてはポリカブラミド (ナイロン6)、ポリ- ω -アミノヘプタン酸 (ナイロン7)、ポリ- ω -アミノノナン酸

(ナイロン9)、ポリウンデカナミド(ナイロン11)、ポリラウリンラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジバミド(ナイロン2, 6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン4, 6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン6, 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6, 10)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン6, 12)、ポリオクタメチレンアジバミド(ナイロン8, 6)、ポリデカメチレンアジバミド(ナイロン10, 6)、ポリドデカメチレンセバカミド(ナイロン10, 8)等が挙げられ、コポリアミドとしてはカプロラクタム/ラウリンラクタム共重合体、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体、カプロラクタム/ラウリンラクタム共重合体、ラウリンラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体、ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、エチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、テレフタル酸/イソフタル酸/ヘキサメチレンジアミン共重合体(非晶質ナイロン)、m-キシリレンアジバミド等が挙げられ、好ましくはテレフタル酸/イソフタル酸/ヘキサメチレンジアミン共重合体(非晶質ナイロン)、m-キシリレンアジバミド、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン6, 12)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体、カプロラクタム/ラウリンラクタム共重合体が用いられる。

【0017】エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物としては、エチレン含有量20~60モル%、ケン化度70~100モル%のものが好ましく、更にはエチレン含有量25~55モル%、ケン化度80~100モル%のものが好適に用いられる。かかる熱可塑性樹脂(B)の見かけの溶融粘度 η_a も、通常は10~10000 Pa \cdot sであることが好ましく、更には20~9000 Pa \cdot sであることが好ましく、かかる η_a が10 Pa \cdot s未満では造膜性に乏しく、逆に10000 Pa \cdot sを越えると溶融成形性が低下して好ましくない。

【0018】上記の(A)と(B)の混合重量比は(A)/(B)=99/1~30/70(好ましくは95/5~30/70、更に好ましくは90/10~30/70)で、(A)/(B)が75/25~30/70の時はそれぞれの見かけの溶融粘度 η_a 及び η_b (但し、 η_a 及び η_b は(A)及び(B)の230℃、剪断速度10²sec⁻¹における見かけの溶融粘度(Pa \cdot s)を表す。)が $|\log \eta_a - \log \eta_b| > 0.7$ (好ましくは2 $\geq |\log \eta_a - \log \eta_b| > 0.7$)の関係を満たす必要がある。

【0019】かかる(A)/(B)が99/1を越える

と、樹脂微粒子の生産性が低下して実用的でなくなり、逆に30/70未満では(B)がマトリックスとなって樹脂微粒子を得ることができず不適である。また、

(A)/(B)が75/25~30/70の範囲において、 $|\log \eta_a - \log \eta_b| \leq 0.7$ の時も(B)がマトリックスとなって樹脂微粒子を得ることができず不適である。更に η_a 及び η_b の大小関係は特に限定されないが、 $\eta_a \geq \eta_b$ の関係を有するほうが本発明の目的を達成するうえでは有利である。

【0020】本発明においては、上記の(A)及び(B)に、更に(A)に親和性を付与することを目的として変性ポリオレフィン系樹脂(C)を混合することができる。かかる変性ポリオレフィン系樹脂(C)としては、上記のポリオレフィン系樹脂(A)に不飽和カルボン酸やその酸無水物、ニルシラン系化合物、エポキシ基含有化合物等を共重合或いはグラフト重合してなる変性ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、より具体的には無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂等が好適に用いられる。

【0021】かかる変性ポリオレフィン系樹脂(C)の溶融粘度指数(温度210℃、荷重2160gにおける)は特に限定されないが、上記(B)との混合性を考慮すれば、(B)の溶融粘度指数との差を100g/10分以下(更には80g/10分以下)とすることが望ましい。また、変性ポリオレフィン系樹脂(C)の混合量は(A+B)の合計量に対して0.1~30重量%が好ましく、更には0.5~25重量%が好ましく、

(C)が0.1重量%未満では樹脂微粒子表面への極性基の導入が不十分で親和性を十分付与することができず、逆に30重量%を越えると粘度が増大して溶融成形が困難となり好ましくない。

【0022】上記の(A)及び(B)(更に(C))を混合して溶融成形物を得る方法としては特に限定されず公知の方法が採用され得る。例えば、(A)と(B)(と(C))を混合する方法としては、ドライブレンド、溶融ブレンド等の公知の混合方法を採用することができ、また溶融成形物を得るには、公知の溶融成形方法、例えば押出成形法、射出成形法、ブロー成形法等が採用できる。以下、二軸押出成形機による押出成形法について具体的に説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

【0023】ドライブレンドや溶融ブレンド等で得られた(A)と(B)(と(C))の混合物を二軸押出成形機(例えば、プラスチック工学研究所社製、BT-30-S2-42-L等)を用いて、シリンダー径30~150mm、シリンダー温度190~220℃、ヘッド温度180~220℃程度の条件で成形物を得るのである。かかる成形物の形状は特に限定されず、ストランド状、ペレット状、フィルム状等任意であるが、後の

(A)の除去処理の効率を考慮すればペレット状が好ま

しい。

【0024】次いで得られた成形物を20～90℃程度（好ましくは30～80℃）の（温）水浴中で水と接触させて成形物中の（A）成分を溶出させるのである。かかる（温）水浴中での成形物と（温）水との接触時間は、（A）及び（B）（更には（C））の混合組成やフィルム厚さにより一概に断言できないが、0.5～120分が好ましく、更には0.5～100分である。かくして平均粒径0.5～10μmの熱可塑性樹脂微粒子が得られ、各種充填剤、化粧品、トナー等の用途に幅広く利用することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特にことわりのない限り重量基準を示す。

実施例1

オキシアルキレン基含有量14重量%、ケン化度93モル%、重量平均重合度390、見かけの溶融粘度 η_a 350Pa・sの変性ポリビニルアルコール系樹脂（A）と見かけの溶融粘度 η_b 2000Pa・sの線状低密度ポリエチレン（出光石油化学(株)製、「出光ポリエチレン-L 0134」、溶融粘度指数；1g/10分）（B）を（A）／（B）＝60／40（重量比）の割合（ $|\log \eta_a - \log \eta_b| = |2.54 - 3.30| = 0.76$ ）で二軸押出機（プラスチックス工学研究所社製、BT-30-S2-42-L）を用いて、シリンダー径30mm、シリンダー温度210℃、ヘッド温度200℃の条件にて溶融混合して直径3mm程度のストランドを成形し、その後80℃の温水浴中に30分間浸漬させて（A）を溶出させたところ、平均粒径3μmの線状低密度ポリエチレン微粒子を収率95%で得ることができた。

【0026】なお、見かけの溶融粘度は、(株)東洋精機製作所のキャピログラフPMD-Cを用い、キャピラリー径＝1mm、キャピラリー長＝10mmの条件で測定し、得られた樹脂微粒子の平均粒径は走査型電子顕微鏡（日本電子社製、JST-5200）を用いて調べた。また、樹脂微粒子の収率（%）は、（B）または（B＋C）成分に対する得られた樹脂微粒子の重量%で算出した。

【0027】実施例2

実施例1において、（B）の熱可塑性樹脂としてポリエステル系樹脂（東レデュボン(株)製、「ハイトレル 5577」、見かけの溶融粘度 η_b 2100Pa・s）を用いた（ $|\log \eta_a - \log \eta_b| = |2.54 - 3.32| = 0.78$ ）以外は同様に行い、平均粒径4μmのポリエステル微粒子を収率93%で得ることができた。

【0028】実施例3

実施例1において、（B）の熱可塑性樹脂としてポリアミド系樹脂（三菱化学(株)製、「NOVAMID X2

1」、見かけの溶融粘度 η_b 2000Pa・s）を用いた（ $|\log \eta_a - \log \eta_b| = |2.54 - 3.30| = 0.76$ ）以外は同様に行い、平均粒径4μmのポリアミド（アモルファスナイロン）微粒子を収率93%で得ることができた。

【0029】実施例4

実施例1において、（B）の熱可塑性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（エチレン含有量38モル%、ケン化度99.6モル%、見かけの溶融粘度 η_b 2300Pa・s）を用いた（ $|\log \eta_a - \log \eta_b| = |2.54 - 3.36| = 0.82$ ）以外は同様に行い、平均粒径9μmのエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物微粒子を収率90%で得ることができた。

【0030】実施例5

実施例1において、（A）／（B）の混合重量比を80／20とした以外は同様に行い、平均粒径4μmの線状低密度ポリエチレン微粒子を収率90%で得ることができた。

【0031】実施例6

実施例1において、（C）成分としてカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂（三井石油化学工業(株)製、「Adomer NF500」、溶融粘度指数；1.8g/10分）を更に10部混合した以外は同様に行い、平均粒径3μmの低密度ポリエチレン微粒子を収率87%で得ることができた。

【0032】実施例7

実施例6において、（A）／（B）／（C）の混合重量比を80／20／5とした以外は同様に行い、平均粒径4μmの低密度ポリエチレン微粒子を収率90%で得ることができた。

【0033】比較例1

実施例1において、（A）と（B）の混合重量比を（A）／（B）＝99.5／0.5（重量比）とした以外は同様に行ったが、線状低密度ポリエチレン微粒子の分別回収が非常に困難で実質的に樹脂微粒子を得ることができなかった。

【0034】比較例2

実施例1において、（A）と（B）の混合重量比を（A）／（B）＝20／80（重量比）とした以外は同様に行ったが、低密度ポリエチレン微粒子は得られなかった。

【0035】比較例3

実施例1において、（A）成分をオキシアルキレン基含有量14重量%、ケン化度93モル%、重量平均重合度530、見かけの溶融粘度 η_a 1000Pa・sの変性ポリビニルアルコール系樹脂とした（ $|\log \eta_a - \log \eta_b| = |3.00 - 3.30| = 0.30$ ）以外は同様に行ったが、多孔質のペレットとなり、低密度ポリエチレン微粒子の平均粒径は5μmで収率は3%であった。

【0036】

【発明の効果】本発明においては、特定の溶融粘度指数を有する溶融成形可能な水溶性高分子及び熱可塑性樹脂を混合して溶融成形物とした後、該成形物を水と接触させて該水溶性高分子を除去しているため、従来の如く溶

剤を使用することなく、平均粒径0.5～10 μ m程度の樹脂微粒子を効率よく得ることができ、得られた樹脂微粒子は充填剤用、化粧用、トナー用等の用途に幅広く利用することができる。

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 3 部門第 3 区分
【発行日】平成 15 年 1 月 15 日 (2003. 1. 15)

【公開番号】特開平 9 - 1 6 5 4 5 7
【公開日】平成 9 年 6 月 24 日 (1997. 6. 24)
【年通号数】公開特許公報 9 - 1 6 5 5
【出願番号】特願平 7 - 3 4 7 1 9 3
【国際特許分類第 7 版】

C08J 3/12
B29B 9/12
// B29K 23:00
29:00
101:12

【F I】

C08J 3/12 Z
B29B 9/12

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 10 月 16 日 (2002. 10. 16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】本発明においては、上記の (A) 及び (B) に、更に (A) に親和性を付与することを目的と

して変性ポリオレフィン系樹脂 (C) を混合することができる。かかる変性ポリオレフィン系樹脂 (C) としては、上記のポリオレフィン系樹脂 (A) に不飽和カルボン酸やその酸無水物、ビニルシラン系化合物、エポキシ基含有化合物等を共重合或いはグラフト重合してなる変性ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、より具体的には無水マレイン酸変性ポリオレフィン系樹脂等が好適に用いられる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.